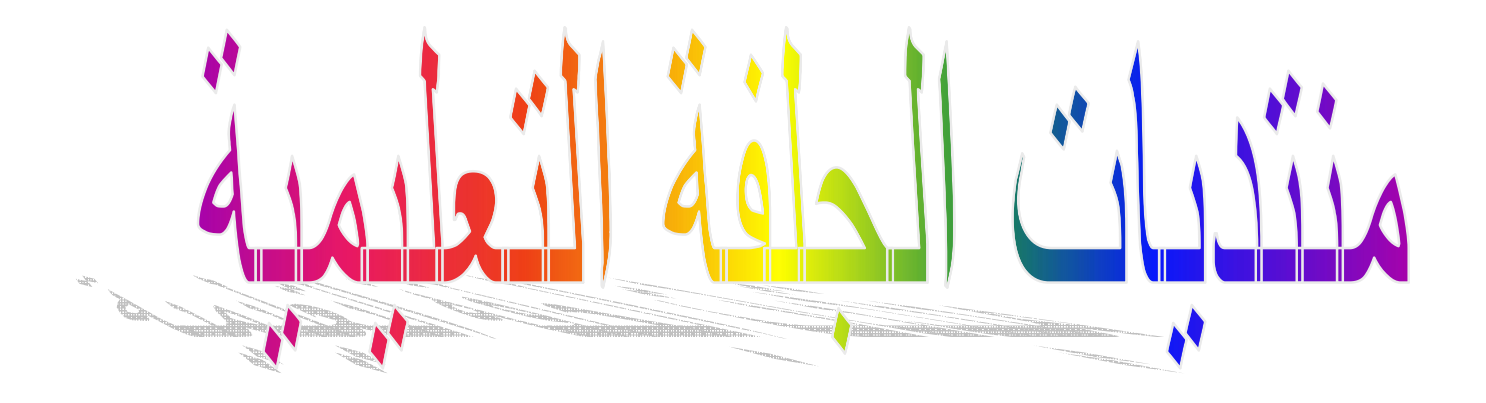


Thermodynamique الديناميكا الحرارية

I. الديناميكا الحرارية وأهدافها:

علم الديناميكا الحرارية هو العلم الذي يدرس التبادلات الطاقوية بين النظم، أو بين النظام والوسط الخارجي وذلك خلال التحولات التي تمر بها المادة. فهو لا يهتم لآلية التفاعلات التي تحكم هذه التحولات لأن مجال هذه الآلية هو الفيزياء أو الكيمياء التركيبية، ولا إلى السرعة التي بواسطتها تتطور النظم لأن هذا المجال هو الحركية الكيميائية.

فعلم الديناميكا الحرارية يدرس في الأساس تحويل الحرارة إلى شغل ميكانيكي وكذلك تحويل الطاقة الميكانيكية إلى شغل، ولما كانت الطاقة الكيميائية صورة من صور الطاقة التي ترتبط بالصور الأخرى وخاصة الحرارة فإن تطبيق قواعد الديناميكا الحرارية على التفاعلات الكيميائية كنظم محددة مفيد كثيرا لفهم التفاعلات الكيميائية.

باختصار تقدم الديناميكا الحرارية الكيميائية دوال *(fonctions)* يمكن من خلال تقديرها استنتاج احتمال حدوث التفاعل الكيميائي تحت ظروف محددة، ويستلزم ذلك دراسة القوانين والدوال الأساسية للديناميكا الحرارية.

فالكيمياء الحرارية هي فرع الكيمياء الذي يتعامل من حيث القياس والحساب مع التغيرات الحرارية التي تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية وكذلك تأثير العوامل الخارجية مثل الضغط ودرجة الحرارة.

معظم هذه الدراسات تعتمد علي فكرة أن أي جملة (أو نظام) معزولة في أي مكان من الكون تحوي كمية فيزيائية قابلة للقياس ندعوها الطاقة الداخلية للجملة ويرمز لها بالرمز **U**. فاذا كانت للجملة تركيب كيميائي ثابت وجهنا الاهتمام علي خصائصه الميكانيكية (ضغط , مرونة, تأثيرات أخري.......). فدراسته تدخل في موضوع الميكانيكا, و عندما يصبح تركيب الجملة عرضة للتغير فدراسته حينئذ تدخل حيز الترموديناميك الكيميائي.

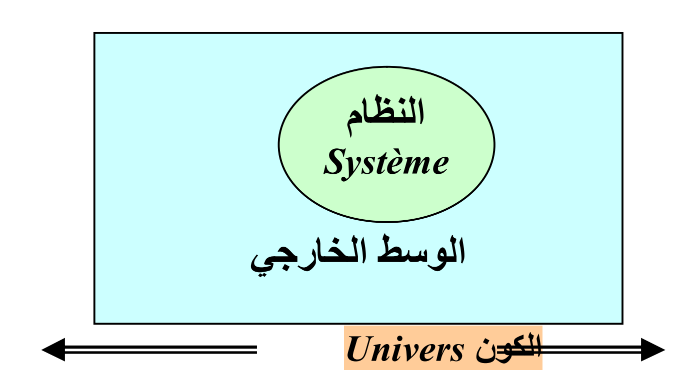
II. النظم في الديناميكا الحرارية:

لتعريف النظام ترموديناميكيا يجب:
- تعريف النظم من خلال تحديده داخل حيز أو سطح يفصله عن لوسط الخارجي.
- تحديد حالة النظام، ودالك بتعريف متغيراته.

1) مفهوم النظام *(Système)*:

النظام: هو أي جزء من الكون نريد أن نخضعه للدراسة ويمكن معاملته كوحدة لها صفات محددة (مثل أسطوانة غاز، أو كأس يحتوي محلولا معينا)، وكل ما هو من غير النظام يسمى **بالوسط الخارجي** ***(milieu extérieur)*** وهو كل ما في المخبر باستثناء الكأس، أما مجموع النظام والوسط الخارجي المحيط به فيشكل **الكون** ***(univers)*** المخبر في مثالنا هذا.

*** نظام في الكون حيت   W: العمل   Q: كمية الحرارة**



*** ان العمل الذي يقوم به المحيط علي النظام يكون موجبا وتكون كمية الحرارة سالبة:**
[0>Q ، 0 < W].
*** بينما في حالة قيام النظام بعمل المحيط يكون العمل سالبا و كمية الحرارة موجبة:**
[0 < Q ، 0 > W] .

2) أنواع النظم:

يمكن للنظام أن يكون مفتوح ، مغلق أو معزل.

النظام المفتوح*(Système ouvert)*:
هو النظام الذي يمكنه تبادل المادة والطاقة مع الوسط الخارجي، مثل كأس غير مغطى يحتوي على سائل يغلي، حيث يمتص السائل الطاقة من الوسط الخارجي حتى يغلي، وبالمقابل ينطلق بخار السائل من الكأس إلى الوسط الخارجي.

النظام المغلق*(Système fermé)*:
هو النظام الذي يمكنه تبادل الطاقة دون المادة مع الوسط الخارجي (مثل سائل يغلي في كأس مغطى بإحكام).

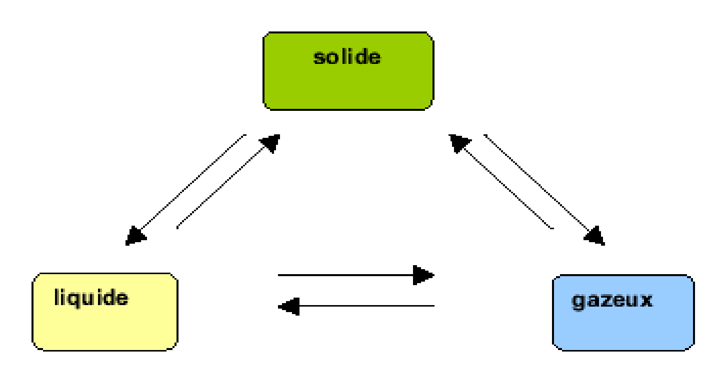
النظام المعزول*(Système isolé)*:
هو النظام الذي لا يمكنه تبادل المادة أو الطاقة مع الوسط الخارجي (مثل ترمس مثالي يحتوي على قهوة، حيث تظل القهوة ساخنة بدون فقد في الكمية أو الطاقة).

- **الجدول يوضح تبادل المادة والطاقة بين النظام و الوسط الخارجي**

النظام	تبادل المادة	تبادل الطاقة
معزول	لا	لا
مغلق	لا	نعم
مفتوح	نعم	نعم

3)- التحولات المختلفة للنظام:

Figure 2.1: Diagramme des changements d'état



*** حالة النظام   Etat du système**

تعرف حالة النظام بعدة متغيرات هي (m ، P ، V ، T ، n ....). تسمي بمتغيرات الحالة (Variables d'états) قيم معروفة وثابتة.

تحت ثاتير تبادل أو انتقال الطاقة بين النظام و الوسط الخارجي، فان الجملة (النظام) تتطور و متغيرات الحالة تغير . فنقول أن النظام يتحول و ذلك بالمرور من حالة توازن 1 إلي حالة توازن 2.

Q
⇓

p_1 , V_1 , T_1	⇒	p_2 , V_2 , T_2
état 1		**état 2**

ويتم هذا التحول خارج التوازن (hors équilibre) فنحصل على التحولات التلقائية وغير التلقائية.

التحولات التلقائية وغير التلقائية:

أ- التحولات التلقائية: هي العمليات التي تحدث ذاتيا دون الحاجة لتغيير خواص المواد المكونة للنظام أو تغيير الظروف(الضغط أو درجة الحرارة). مثل تفاعل قطعة من الصوديوم مع الماء لتشكيل هيدروكسيد الصوديوم وتصاعد غاز الهيدروجين. و يرجع السبب في حدوث العملية تلقائيا إلى أن النظام سيكون أقل في الطاقة(الطاقة الحرة تحديدا) بعد تمام العملية، وقد تكون العملية التلقائية مصحوبة بعمل نافع يمكن الاستفادة منه.

ب- العمليات غير التلقائية: فهي العمليات التي تحدث عكس اتجاه العملية التلقائية وفي هذه الحالة لابد من التدخل الخارجي لتغيير الظروف أو خواص النظام، وعادة يلزم بذل عمل لإتمام تلك العمليات، كما هو الحال بالنسبة للحصول على معدن الصوديوم انطلاقا من هيدروكسيد الصوديوم، إذ يتطلب هذا التفاعل مدّ النظام بعمل كهربائي.

تحولات الحرارة الثابتة *(Transformations isothermes)*: T = Cte

هي العمليات التي تحدث عند ثبوت درجة الحرارة(T)، ونتيجة لذلك لا يحدث تغيير في الطاقة الداخلية للنظام ($\Delta U = 0$).

تحولات الضغط الثابت *(Transformations isobares)*: P = Cte

هي العمليات التي تحدث عند ثبوت الضغط(P)، وغالبا ما يكون الضغط الجوي العادي، ونتيجة لذلك يمكن أن يحدث تمدد أو انكماش لغازات النظام وبالتالي تغير حجمه(V).

تحولات الحجم الثابت *(Transformations isochores)*: V = Cte

هي العمليات التي تحدث في نظام مغلق ذو حجم ثابت(V)، ونتيجة لذلك لا يمكن أن يحدث عمل من أو على النظام ($W = 0$).

التحولات الأديابتيكية *(Transformations adiabatiques)*:

هي العمليات التي تحدث في نظام معزول(كالمسعر الحراري مثلا)، أي لا يحدث انتقال للحرارة من وإلى النظام، أي($Q = 0$).

ملاحظة: لقد استعملنا مصطلح التحولات بدلا من التفاعلات، لأنه أشمل للتفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية.

4)- دوال الحالة *(Fonctions d'état)*:

نقول عن دالة أنها **"دالة حالة"** إذا كان تغيرها مستقل عن المسار المسلوك للانتقال من الحالة(A) إلى الحالة (B)، فلو افترضنا أن النظام عبارة عن كائن ينتقل على مستوي مائل من النقطة(A) إلى النقطة (B)، فإن الطاقة الكامنة يمكن اعتبارها دالة حالة، بينما لا يمكن اعتبار المسافة بين النقطتين كدالة حالة.

إن الضغط ودرجة الحرارة والحجم والكتلة وكمية المادة والشحنة الكهربائية وكمية الحرارة كلها دوال حالة لأن تغيرها خلال تحول ما لا يتعلق بالمسار الذي يسلكه هذا التحول، بينما العمل فليس بدالة حالة لأنه يرتبط بمسافة الانتقال(أي يتعلق بالمسار).

III. المظهر الطاقوي للتفاعل الكيميائي:

1) كمية الحرارة Q:

إن النظام خلال تحولاته المختلفة يمر بمجموعة من الظواهر الحرارية، ويمكنه تبادل حرارة مع الوسط الخارجي(امتصاص حرارة من الوسط الخارجي، أو طرحها إليه). هذا التبادل الحراري له تأثيرات هامة على طبيعة النظام والحالة التي يؤول إليها، والتي نلخصها في التأثيرات الفيزيائية التالية:

✍ **التأثير الفيزيائي للحرارة:**

إن امتصاص المادة لكمية من الحرارة يترجم بسخونتها(أي ارتفاع درجة حرارتها)، أو بتغير حالتها الفيزيائية(انصهارها، تبخرها أو تصعيدها).

أما طرح المادة لكمية من الحرارة فيترجم ببرودتها(أي انخفاض درجة حرارتها)، أو بتغير حالتها الفيزيائية (تجمدها، تمييعها، أو تكثيفها).

✍ **عبارة كمية الحرارة:**

من أجل تحول صغير فإن كمية الحرارة dQ تمثل كمية الحرارة التي يتلقاها النظام، سواء أكان ذلك بالتسخين أو بالتبريد:

$$dQ = C.dT$$

dT يمثل التغير في درجة الحرارة

C تسمى بالسعة الحرارية *capacité calorifique* ($J.K^{-1}$)

δQ يسمى بالحرارة العنصرية (*chaleur élémentaire*)

ملاحظة: أحيانا تعبر **C** عن السعة الحرارية المولية *capacité calorifique* ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) *molaire* حيث: $dQ = n.\ C.dT$

أما في حالة تحولات الحالة الفيزيائية، فإن: $dQ = n.\ L$

حيث L تمثل حرارة تغير الحالة الفيزيائية، و n هو عدد المولات المتحولة.

تقاس كمية الحرارة عمليا انطلاقا من العلاقة: $Q = m.C.\Delta T$ حيث:

Q: كمية الحرارة (J)

m: الكتلة (g)

ΔT: التغير في درجة الحرارة ($^{\circ}C$)

C: الحرارة الكتلية *chaleur massique* ($J/g.^{\circ}C$)، وتدعى أيضا بالحرارة النوعية (*chaleur spécifique*).

ولكون المسعر الحراري يحتوي على الماء، فإن C تمثل في هذه الحالة الحرارة الكتلية للماء و تساوي: $4,185\ J/g.^{\circ}C$

مثال:

إذا وضعنا قطعة معدنية كتلتها M_m ودرجة حرارتها T_m في وعاء معزول حراريا ويحوي كتلة من الماء M_e و درجته T_e فنلاحظ انتقال الحرارة من القطعة المعدنية الي الماء ويستمر هذا الانتقال حتي التوازن الحراري فتصبح درجة الحرارة داخل الوعاء تساوى T_{eq} حيث :

$T_e < T_{eq} < T_m$

✍ إشارة كمية الحرارة:

اغلب تحولات المادة ماصة للحرارة أو ناشرة للحرارة.

إن حرارة التحول هي كمية الحرارة المحررة أو الممتصة خلال تفاعل كيميائي حيث :

*** تفاعلات ناشرة للحرارة: Réactions exothermiques**

هذه التفاعلات تقدم حرارة للوسط الخارجي حيث تكتب كمية الحرارة في معادلة التفاعل ألي جانب النواتج و وتكون علي الشكل التالي:

متفاعلات ⇌ نواتج + Q

مثال: $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 393,6\ KJ$

$\boldsymbol{Q < 0}$: النظام يحرر كمية من الحرارة، يقال عن هذا التفاعل أنه **ناشر للحرارة** (*exothermique*).

مثل انحلال هيدروكسيد الصوديوم (*NaOH*) في الماء.

*** التفاعلات الماصة للحرارة : Réactions endothermiques**

هذه التفاعلات لا تقدم حرارة للوسط الخارجي و تكتب الطاقة أو كمية الحرارة في التفاعل إلي جانب المتفاعلات علي الشكل التالي:

نواتج ⇌ Q + متفاعلات.

مثال: $CO_2 + 393\ ,6KJ \longrightarrow C(s) + O_2(g)$

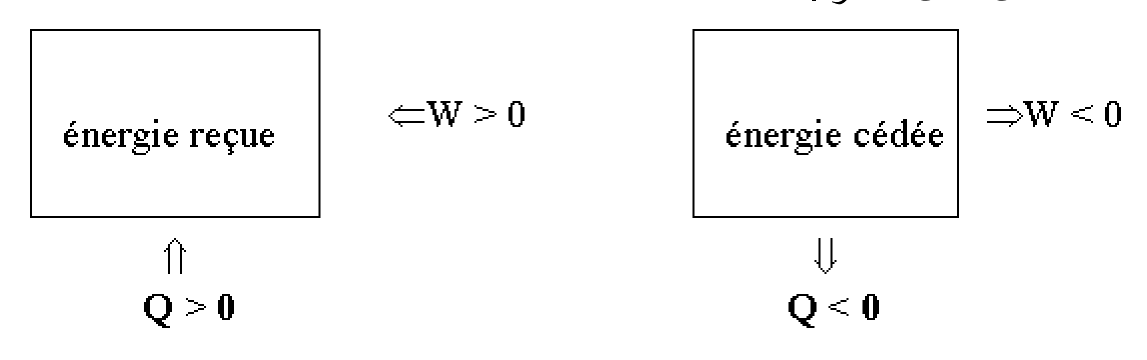
$\boldsymbol{Q > 0}$: النظام يمتص كمية من الحرارة، يقال عن هذا التفاعل أنه **ماص للحرارة** (*endothermique*).

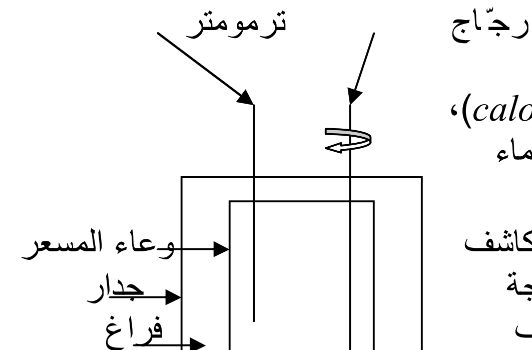
مثل انحلال (KNO_3) في الماء.

* التفاعلات الاحرارية

$\boldsymbol{Q = 0}$: النظام لا يتبادل حرارة مع الخارج، يقال عن هذا التفاعل أنه **لا حراري**(*athermique*).

مثل تفاعل الأسترة.

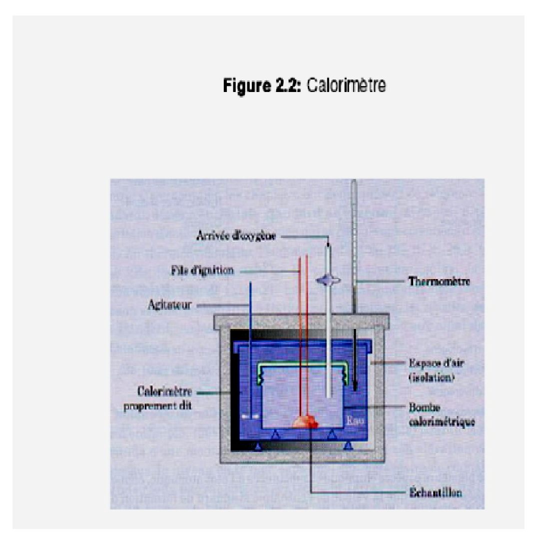




✍ قياس كمية الحرارة:

تقاس كمية الحرارة Q بالمسعر الحراري(*calorimètre*)، حيث السعة الحرارية للمسعر أو كتلته المكافئة من الماء تنسب عادة للماء($C_{H2O}= 4,185\ J/g.^{\circ}C$).

ولقياس كمية الحرارة توضع كتلة معلومة m_1 من الكاشف الأول في المسعر (عادة ما يكون الماء) ونسجل درجة الحرارة T_1، ثم نضيف كتلة معلومة m_2 من الكاشف الثاني إلى المسعر، ثم ننتظر التوازن الحراري ونسجل درجة حرارة المزيج T_2.



بتطبيق العلاقة: $Q = m.C.\Delta T$ يمكن قياس كمية الحرارة

حيث: $m = m_1 + m_2$ $C_{H2O} = 4,185\ J/g.^{\circ}C$, $\Delta T = T_2 - T_1$

$(m\ .C)$ يدعى بالسعة الحرارية.

2)العمل الميكانيكي W:

العمل هو أحد صور الطاقة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي، يقدر بالجول (J) أو بالكيلوجول(kJ).

✍ عبارة العمل الذي يتلقاه النظام:

اصطلاحا، وكما هو الحال بالنسبة للحرارة ومختلف صور الطاقة (كل ما يدخل النظام يكون موجبا، وما يخرج منه فهو سالب) فإن العمل الذي يتلقاه النظام يكون موجبا إذا كانت قوى الضغط الخارجي تمارس عملا محركا على النظام.

من أجل تحول صغير فإن: $dW = -P_{ext.}\ dV$

يسمىdW بالعمل العنصري $(travail\ élémentaire)$ ، ويقاس بالجول(J) إذا كان P_{ext} بالباسكال (Pa)، وdV بوحدة(cm^3).

لا يوجد تبادل للعمل بين النظام والوسط الخارجي إلاّ إذا تغير حجم النظام بالمقدارΔV بحيث: $\Delta V \neq 0$ بالنسبة للغازات فالعمل يكون معتبرا، بينما يكونا مهملا في حالة المواد الصلبة أو السائلة.

مثال: نحسب العمل الذي يتلقاه النظام خلال الانتقال من الحالة الابتدائية$(P_i\ ,V_i)$إلى الحالة النهائية $(P_f\ ,V_f)$ وفي حالات الاتزان التي يكون فيها الضغط ثابتا:

نقول عن تحول أنه من نوع تحولات الضغط الثابت(isobare)، فقط إذا كان لدينا في أي لحظة:

$P_{syst} = P_{ext}$ = Constante

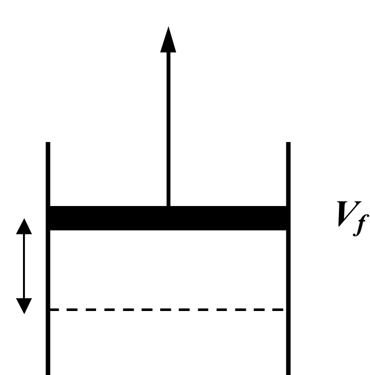
إذا تمّ تحول النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية تحت ضغط خارجي ثابت، فيعبّر حينئذ عن العمل بالعبارة: $W = -P_{ext}.(V_f - V_i)$

أو: $W = -P_{ext}.\ \Delta V$

حيث: P_{ext} هو الضغط الخارجي، V_i هو الحجم الابتدائي و V_f هو الحجم النهائي، وΔV التغير في درجة الحرارة.

✍ العمل في الجمل الغازية (عمل التمدد):

في الغالب يؤخذ في الاعتبار تمدد الغازات فقط كشكل من أشكال العمل الميكانيكي، ويهمل تمدد المواد الصلبة والسائلة، ولحساب عمل تمدد غاز، نتصور مول واحد من هذا الغاز لا يتفاعل وموضوع في أسطوانة معزولة ومغطاة بمكبس عديم الاحتكاك وقابل للحركة صعودا وهبوطا، كما هو مبين في الشكل التالي:



d

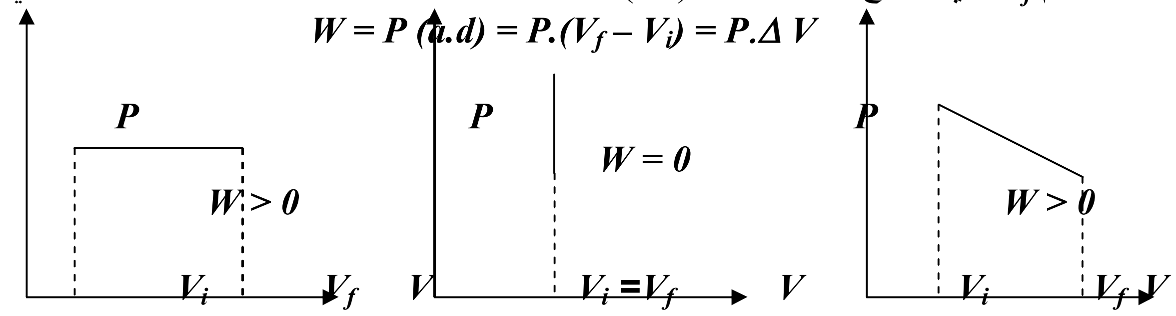
V_i

a

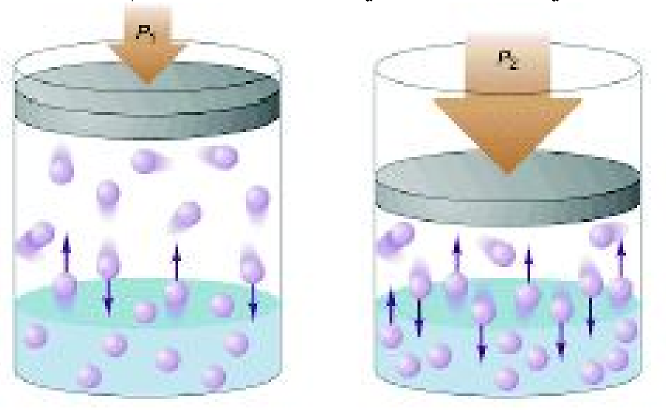
نموذج النظام المستخدم لبيان عمل التمدد

بفرض أن مساحة مقطع الأسطوانة $a(cm^3)$ و ضغط الغاز $P(atm)$، و أن الغاز تمدد من الحجم V_i إلى الحجم V_f، أي ارتفاع المكبس مسافة $d(cm)$، فإن العمل المبذول من الغاز ضد الوسط الخارجي هو:

$$W = P\,(a.d) = P.(V_f - V_i) = P.\Delta V$$



التمثيل البياني لعمل التمدد في حالات تغيير الحجم أو الضغط



✍ **حساب عمل التمدد:**

في العملية الإيزوترمية:

عند ثبوت درجة الحرارة فإن: $\Delta U = 0$، ومنه $Q = W$

لا يمكن حساب العمل انطلاقا من المعادلة السابقة: $W = P\Delta V$ لأنه حسب قانون الغاز المثالي، و عند ثبوت درجة الحرارة(التحول الإيزوترمي) يجب أن يتغير الضغط مع تغير الحجم.

و عند تطبيق المعادلة السابقة لحساب العمل يمكن أن نحصل على مقادير مختلفة حسب عدد وحجم خطوات العملية. ومن الواضح أن النهاية العظمى W_{max} للعمل نحصل عليها عند إجراء التمدد في عدد لا نهائي من الخطوات.

نستنتج أن عمل التمدد في العملية الإيزوترمية يمكن حسابه فقط، ويكون أكبر ما يمكن في حالة إجراء التمدد بطريقة عكسية ومنه: $Q_{rev} = W_{max}$

نجري التكامل للتغيرين التفاضليين للضغط والحجم كما يلي:

$$W_{max} = \int d(P.V) = \int V.dP + \int P.dV$$

$$\int V.dP = 0$$

و منه: $W_{max} = \int P.dV$

ولكن من قانون الغاز المثالي لدينا: $P = n.R.T/V$

و بالتعويض عن P نحصل على: $W_{max}= n.R.T \int_{Vi}^{Vf} dV/V$

وتصبح عبارة عمل التمدد الأعظمي من الشكل: $W_{max}= n.R.T. \ln(V_f /V_i)$

مثال: أحسب عمل تمدد 10 مولات من غاز مثالي تمددا عكسيا عند درجة حرارة 298 كلفن من حجم 3 لترات إلى حجم 7 لترات.

الحل: $W_{max}= n.R.T. \ln(V_f /V_i) =10.298 \ln(7/3) = 20992.7 J = 21kJ$

IV. المبدأ الأول للديناميكا الحرارية:

1) مبدأ حفظ الطاقة:

في كل العمليات التي تحدث في نظام معزول تكون الطاقة الداخلية للنظام ثابتة.

هذا القانون هو مبدأ حفظ الطاقة **"الطاقة لا تفنى ولا تستحدث"**، وهذا يعني أن المجموع الجبري للتغيرات في جميع صور الطاقة في النظام المعزول تساوي الصفر. و معنى ذلك أنه كلما اختفت صورة من صور الطاقة تظهر صورة أخرى مساوية في المقدار، ويمكن التعبير عنه رياضيا بالعلاقة الآتية:

$$\Delta U = Q + W$$

حيث Q هي كمية الحرارة التي يمتصها النظام أو يحررها، وW هو العمل المبذول من النظام أو عليه، ΔU هو التغير في الطاقة الداخلية للنظام.

يمكن أن نفهم من المعادلة السابقة أن مختلف صور الطاقة يمكن أن يتحول بعضها إلى البعض الآخر مثل الحرارة والعمل، حيث الطاقة الكلية لنظام معزول تكون محفوظة خلال تطور النظام $(E_t=0)$.

فعندما يمتص النظام كمية من الحرارة فإنه يستطيع استغلالها في بذل عمل ضد الوسط المحيط أو في رفع طاقته أو القيام بالأمرين معا.

2) نص المبدأ الأول:

في أي عملية يتم من خلالها انتقال النظام من حالة توازن ابتدائية **A** إلى حالة توازن نهائية **B** فإن مجموع كميات الحرارة والعمل الذي يتلقاه النظام لا يتعلق بالمسار المتبع خلال تحول النظام، وإنما يتعلق فقط بالحالة الابتدائية و الحالة النهائية. وعلى هذا الأساس يدعى المبدأ الأول للديناميكا الحرارية بمبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية.

3) الطاقة الداخلية للنظام ΔU:

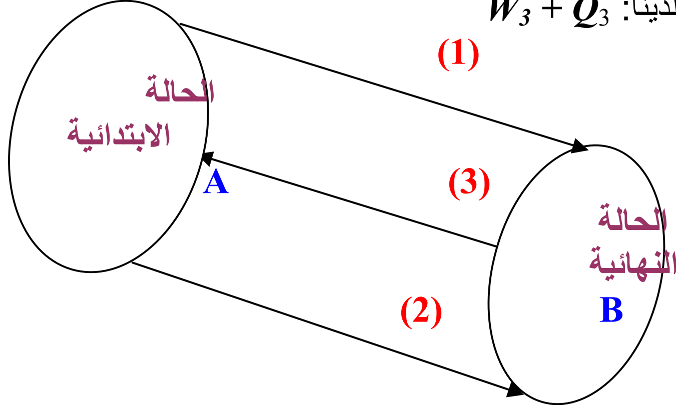
لنفرض أن نظاما مغلقا يتطور من الحالة الابتدائية **A** إلى الحالة النهائية **B** عبر المسارين (1) و (2) ثم العودة إلى الحالة الابتدائية **A** عبر المسار(3).

يمكن أن نعبر عن العمل والحرارة الذين يتلقاهما النظام من أجل كل مسار متبع حيث:

المسار(1) من A إلى B لدينا: $W_1 + Q_1$

المسار(2) من A إلى B لدينا: $W_2 + Q_2$

المسار(3) من B إلى A لدينا: $W_3 + Q_3$



تطبيق المبدأ الأول (مبدأ حفظ الطاقة) على التحول من **A** إلى **B** يتم من خلال المسار**(1)** أو المسار**(2)** ثم العودة من **B إلى A** من خلال المسار**(3)** يسمح بكتابة:

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0$$

$$W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

و منه نستنتج أن:

$$\int_{B}^{A}(W+Q) = constante$$

إن المجموع $(W+Q)$ لأي تحول يتم في نظام مغلق تكون له نفس القيمة وهذا مهما كان المسار المتبع وأنه يتعلق فقط بنقطة البداية ونقطة النهاية.

يدعى المجموع $(W+Q)$ **بالطاقة الداخلية** والتي يرمز لها بالرمز U وهي دالة حالة.
ونكتب:

$$\int_{B}^{A}(W+Q) = (U_B - U_A) = (U_f - U_i)$$

$$dU = dW + dQ$$

تعتبر الطاقة الداخلية عبارة عن مجموع أنواع طاقة الجزيئات التي تشكل النظام: كالطاقة الكامنة، والطاقة الحركية، وطاقة الدوران، وطاقة الاهتزاز، إلخ....

حالات خاصة:

الحالة1: عندما يخضع النظام إلى دورة من التحولات المغلقة(النظام المغلق)، فإن التغير في الطاقة الداخلية يكون معدوما.

الحالة2: إذا كان النظام معزولا، حيث لا تبادل يذكر مع الوسط الخارجي(لا تبادل حرارة و لا عمل)، فإن التغير في الطاقة الداخلية للنظام يكون معدوما.

الحالة3: إذا تم التحول عند حجم ثابت $dV = 0$ حيث $dW = 0$ فإن: $dU = dQ$ ومنه:

$$(U_f - U_i) = Q_v = m\ C_v\ .dT$$

الحالة4: في حالة التحول العكسي(وهي الحالة الوحيدة حيث يكون: $P_{sys} = P_{ext}$) لدينا:

$$dW = -P.dV \Longrightarrow dU = dQ - P.dV$$

4) الأنطالبي H:

أغلب التفاعلات الكيميائية تجري عند ضغط ثابت، هو الضغط الجوي.

في هذه الظروف، إذا كانت Q_p هي الحرارة المتبادلة خلال تحول يجري عند ضغط ثابت، فإنه يمكن كتابة:

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q_p = -P.(V_f - V_i) + Q_p = Q_p - P.\Delta V$$

ومنه نستخرج:

$$Q_p = \Delta U + P.\Delta V = (U_f + P.V_f) - (U_i + P.V_i)$$

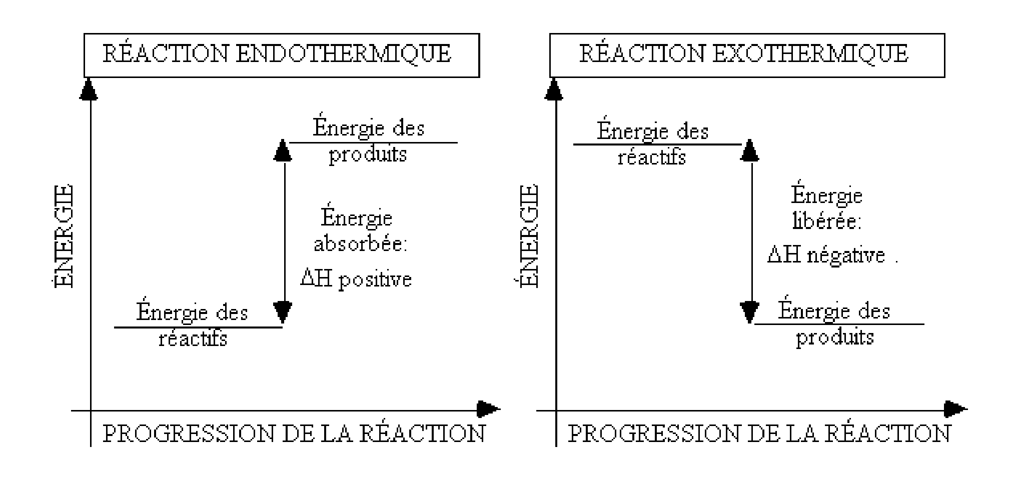
الحرارة المتبادلة عند ضغط ثابت Q_p تمثل دالة حالة تسمى **"الأنطالبي"** ويرمز لها بالرمز H وتعطى عبارتها الرياضية بالعلاقة:

$$H = U + P.V$$

حيث:

$$H = Q_p = m.\ C_p.\Delta T$$

دالة الأنطالبي تلعب دورا مهما في الديناميكا الحرارية، ولها استخدامات كثيرة في الكيمياء الحرارية، خاصة وأن أغلب التفاعلات الكيميائية تجري تحت الضغط الجوي.



5) حرارة التفاعل وتحولات النظام:

✍ **تحولات الحجم الثابت$(V\ cste)$:**

لدينا: $\Delta U = W + Q$

الحجم ثابت يعني: $W = 0$

ومنه: $\Delta U = Q_v$

هذا يعني أنه عندما يتطور نظام عند حجم ثابت، فإن الحرارة التي يتلقاها النظام تساوي مقدار التغير في الطاقة الداخلية.

أمثلة:

تفاعل الطور المكثف: $Fe + S \rightarrow FeS$

تفاعل الطور الغازي بنفس عدد مولات الغاز الابتدائية والنهائية: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

✍ **تحولات الضغط الثابت $(P\ cste)$:**

عند ثبوت الضغط حيث: $P = P_{ext} = cste$

فإن: $\Delta H = Q_p$

أمثلة:

الاحتراق في الهواء: $C + O_2 \rightarrow CO_2$

انحلال ملح في الماء: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

✍ **حرارة التفاعل في النظام الأديابتيكي:**

النظام لا يتبادل حرارة مع الوسط الخارجي حيث $Q = 0$ ومنه: $\Delta U = W$

✍ **العلاقة بينΔU وΔH لغاز مثالي:**

لدينا: $H = U + P.V$

$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g .R.T$ أو $Q_p = Q_v + \Delta n_g .R.T$

حيث Δn_gهو مقدار التغير في عدد مولات الغاز الابتدائية والنهائية.

لهذه العلاقة تطبيقات كثيرة، من أجل التفاعلات التامة وخاصة تفاعلات الاحتراق.

مثال: أكتب تفاعل احتراق أول أكسيد الكربون عند:$298K$ حيث $(\Delta H = -565,68\ kJ/mol)$، ثم أحسب ΔU ؟

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g\, R.T$$

$$\Delta n_g = 1 - (1 + 1/2) = -\ 0,5\ mol$$

$$\Delta U = -565,68.\ 10^3 - (-\ 0,5).\ 8,314\ .\ 298 = \mathbf{-\ 563,48\ kJ/mol}$$

من هذا المثال نلاحظ أن الفرق بين حرارات التفاعل عند ضغط ثابت وعند حجم ثابت ضعيف.

من السهل في أكثر التفاعلات تحديد ΔH تجريبيا من تحديد ΔU حيث تفاعلات الحجم الثابت قليلة مقارنة بتفاعلات الضغط الثابت الكثيرة.

6) السعة الحرارية:

✍ **تعريفات:**

السعة الحرارية:هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة المادة درجة مئوية واحدة وحدتها$(J.K^{-1})$.

السعة الحرارية الكتلية: هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة الكتلة**(**1kg أو 1g**)** من المادة. تقاس بـ$(J.kg^{-1}.K^{-1})$ أو $(J.g^{-1}.K^{-1})$ وتدعى أيضا **بالحرارة الكتلية***(chaleur massique)*.

السعة الحرارية *المولية*: هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول من المادة درجة مئوية واحدة ووحدة قياسها$(J.mol^{-1}.K^{-1})$، كما تدعى أيضا **بالحرارة النوعية** *(chaleur spécifique)*.

هناك نوعان من السعة الحرارية المولية للغازات خاصة:

السعة الحرارية عند ثبوت الحجم C_v وعند ثبوت الضغط C_p

✍ **السعة الحرارية المولية عند ثبوت الحجم C_v:**

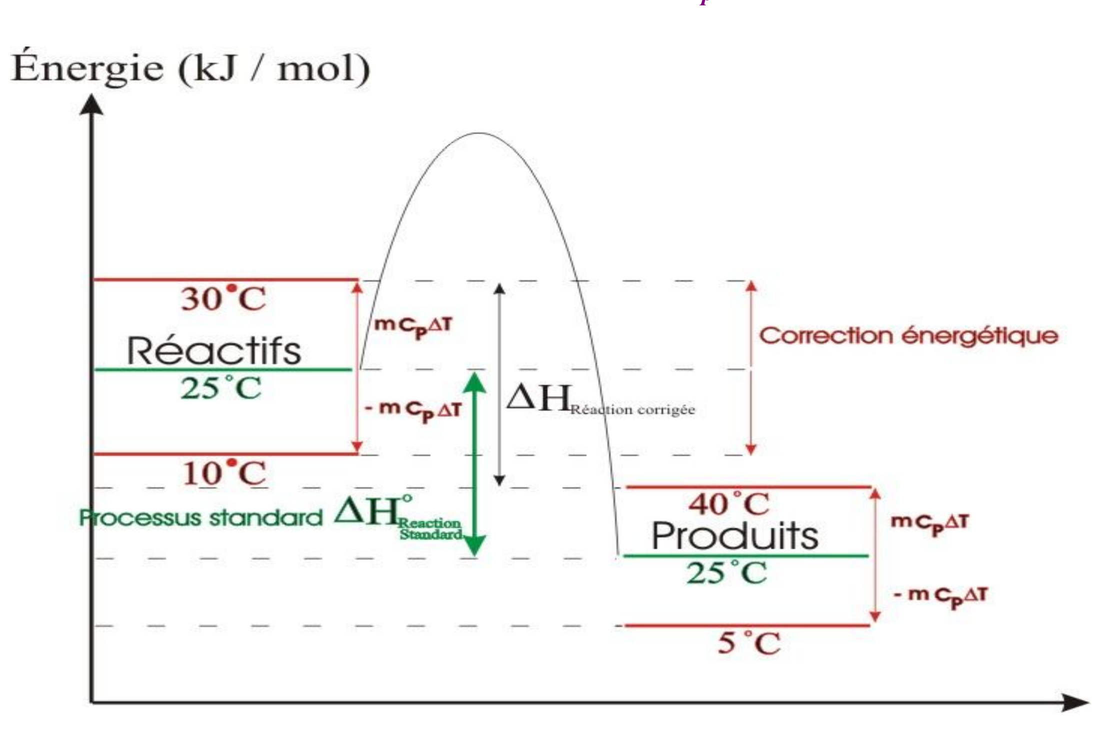
نعتبر مولا واحدا من غاز، وفقا للقانون الأول للديناميكا الحرارية فإن: $Q_v = \Delta U$

$$Q_v = C_v . \Delta T$$

ومنه: $C_v = Q_v/\Delta T = \Delta U/\Delta T$

حيث Q_v كمية الحرارة عند حجم ثابت، ΔU التغير في الطاقة الداخلية للغاز، ΔT الفرق في درجة الحرارة النهائية T_f والابتدائية T_i.

✍ **السعة الحرارية المولية عند ثبوت الضغط C_p:**



وفقا للقانون الأول للديناميكا الحرارية فإن: $Q_p = \Delta H$

لدينا: $Q_p = C_p . \Delta T$

ومنه: $C_p = Q_p/\Delta T = \Delta H/\Delta T$

✍ **العلاقة بين C_p و C_v:**

نعتبر غاز مثالي يتحول تحت ضغط ثابت من الحالة A إلى الحالة B:

$$dU = Q_p + dW$$

الضغط ثابت ومنه: $Q_p = C_p . \Delta T$ ، $dW = P.dV$

و بالتالي: $dU = C_p . \Delta T - P.dV$

نكتب معادلة الغاز المثالي من أجل مول واحد حيث:

$$P.V = R.T$$

$$P.dV + V.dP = R.dT$$

إذا $dP = 0$: $P.dV = R.dT$

بالتعويض تصبح dU: $dU = C_p . \Delta T - R.dT$

من جهة أخرى يمكن كتابة dU على الشكل: $dU = C_v .dT$

لدينا: $dU = C_p . \Delta T - R.dT = C_v .dT$

$$C_p . \Delta T - C_v .dT = R.dT$$

و منه نستنتج علاقة "ماير *Mayer*" التي تحدد العلاقة بين C_p و C_v حيث:

$$C_p - C_v = R$$

V. تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية:

1) الحالة المعيارية *(état standart)*:

الحالة المعيارية لجسم نقي هي الحالة الفيزيائية الأكثر استقرارا (من وجهة نظر ترموديناميكية) التي يتواجد عليها عند الضغط الجوي P ودرجة الحرارة الاعتيادية T (عموما تساوي 298K).
انطلاقا من هذا التعريف نرمز للأنطالبي المعياري لجسم بالرمز ΔH^o_{298}، وتعطى قيمته من خلال جداول الديناميكا الحرارية.
اصطلاحا فإن أنطالبي الأجسام النقية(العناصر)البسيطة في الحالة المعيارية يساوي الصفر
(مثل C_g، O_2، H^+_{aq}...)، فمثلا: ΔH^o_{298} (graphite) $= 0$ ولكن ΔH^o_{298} (diamant) $\neq 0$
بالرغم من أننا نتكلم عن نفس العنصر, لذلك فمهم جدا أن نحدد الحالة التي يوجد عليها العنصر خلال تشكله.

2) علاقة كرشوف (Kirchhoff):

لا يتأثر الأنطالبي المعياري كثيرا بتغير درجة الحرارة، ويمكن حساب مقدار هذا التغير الطفيف بواسطة قانون **"كرشوف"** $dH/dT = C_p$ حيث يكون تأثير الضغط مهملا.
يمكن إجراء تصحيح لدرجة الحرارة من خلال قانون **كرشوف** الذي يعطي بالتكامل العلاقة:

$$H^o_T = H^o_{298} + C_p(T - 298)$$

3) حساب أنطالبي التفاعل (قانون Hess):

أحد أهم تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية هو إمكانية حساب حرارة أي تفاعل كيميائي يستحيل تحديدها تجريبيا.
من خلال مبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية يمكن كتابة قانون $Hess$ من أجل التفاعل من الشكل:

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

حيث لدينا: $\Delta H^o_r = (c.\Delta H^o_{f\,(C)} + d.\Delta H^o_{f\,(D)}) - (a\,\Delta H^o_{f\,(A)} + b.\Delta H^o_{f\,(B)})$

ΔH^o_r يرمز لأنطالبي التفاعل، و ΔH^o_f يرمز لأنطالبي التشكل.

4) أنطالبي التشكل (enthalpie de formation) ΔH^o_f :

نعبر عن أنطالبي تشكل مركب كيميائي من خلال تفاعل تشكل هذا المركب انطلاقا من عناصره مأخوذة في الحالة المعيارية. والجدول الآتي يعطي الحالة الفيزيائية لبعض العناصر في الحالة المعيارية

رمز العنصر	O	N	Na	C	P	S	H	I	Br
الجسم النقي	O_2	N_2	Na	$C_{graphite}$	P_4	S_8	H_2	I_2	Br_2
الحالة الفيزيائية	(g)	(g)	(s)	(s)	(s)	(s)	(g)	(s)	(l)

ملاحظة: يجب الانتباه إلى الحالة الفيزيائية التي يكون عليها العنصر النقي.

أمثلة:

تشكل الإيثانول: $2C_{g(s)} + {}^3/_2\,H_{2(g)} + {}^1/_2 O_{2(g)} \longrightarrow CH_3CH_2OH_{(l)}$ $\quad \Delta H^o_r = -277\ kJ.mol^{-1}$

تشكل أكسيد الحديد III: $2Fe_{(s)} + {}^3/_2\,O_{2(g)} \longrightarrow Fe_2O_{3(s)}$ $\quad \Delta H^o_r = -823.5\ kJ.mol^{-1}$

5) أنطالبي تغير الحالة (الحرارة النوعية):

يتعلق الأمر بتحول فيزيائي للمادة(تغير حالته الفيزيائية):
الانصهار: هو تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، مثل: $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$
ويرمز لأنطالبي هذا التحول ΔH^o_{fus} أو L_f، والعملية العكسية لهذا التحول هي **التجمد**.
التبخر: هو تحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية، مثل: $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$
ويرمز لأنطالبي هذا التحول ΔH^o_{vap} أو L_{vap}، والعملية العكسية لهذا التحول هي **التمييع**.
التصعيد: هو تحول المادة من الحالة الصلبة مباشرة إلى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة.

مثل: $I_{2(s)} \rightarrow I_{2(g)}$ والعملية العكسية لهذا التحول هي **التكثيف**.
يمكن أيضا أن ندرج ضمن تغير الحالة الفيزيائية التغيرات التي تطرأ على البنية البلورية للمادة.
مثل: $C_{(g)} \rightarrow C_{(d)}$ تحول الغرافيت إلى الماس.
ملاحظة: يختلف أنطالبي أي تحول فيزيائي مع أنطالبي حالته العكسية فقط في الإشارة بينما يساويه في المقدار.
فمثلا إذا كانت $\Delta H^{o}_{fus} = L_f = -248\ kJ/mol$، فإن أنطالبي التحول العكسي يساوي: $+248\ kJ/mol$

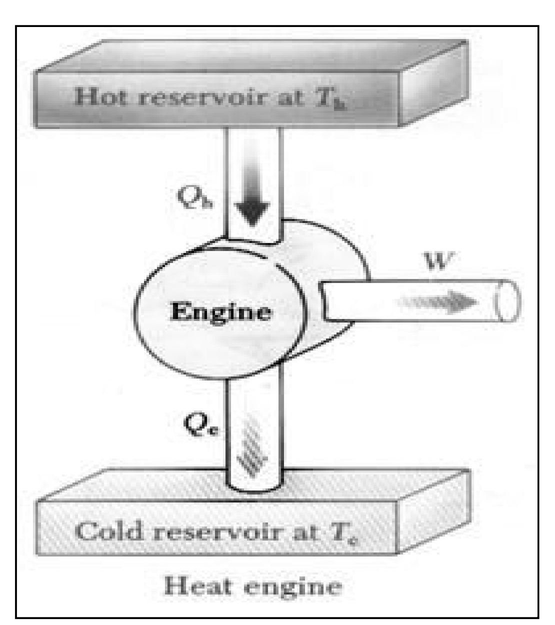
6) حساب أنطالبي التفاعل من خلال طاقات الروابط:

نأخذ المثال التالي: $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$
نلاحظ أن هناك كسر لرابطتين(H-H) ورابطة(O=O) لإعطاء ذرات معزولة(4**H** و2**O**)، سرعان ما تشكل أربعة روابط جديدة من الشكل(O-H) متمثلة في جزيئين من الماء.
المعطيات: $\Delta H^{o}_{diss}(H_2) = 436\ kJ/mol\ ;\ \Delta H^{o}_{diss}(O_2) = 495\ kJ/mol\ ;\ \Delta H^{o}_{diss}(OH) = 428\ kJ/mol$

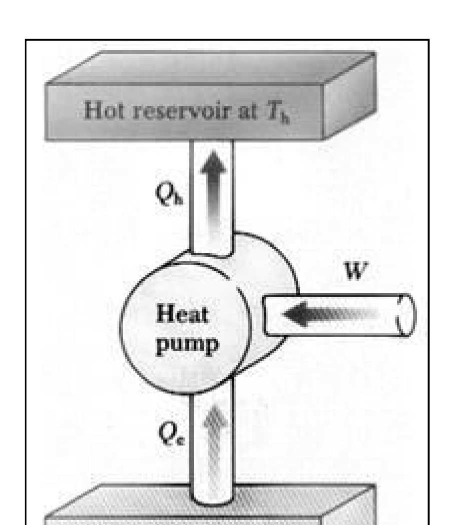
$$\Delta H^{o}_{r} = -4\ \Delta H^{o}_{diss}(OH) + 2\ \Delta H^{o}_{diss}(H_2) + \Delta H^{o}_{diss}(O_2) = -345\ kJ/mol$$

VI. دورة التبريد والتدفئة بحث توثيقي حول الثلاجة المنزلية ومبدأ عملها.

يوضح الشكل فكرة عمل المحرك الحراري وتوضح الأسهم انتقال الحرارة والشغل المبذول بواسطة النظام.



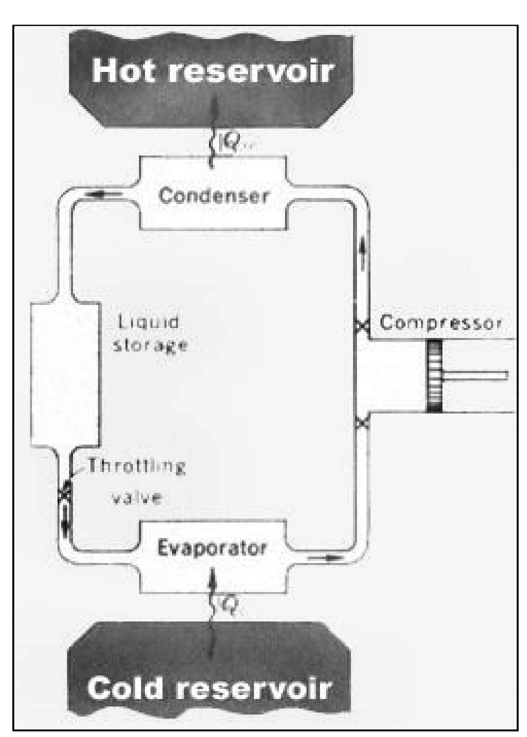
أما فكرة عمل الثلاجة Refrigerator فهي عكس فكرة عمل المحرك الحراري حيث تقوم الثلاجة باستخدام الشغل الخارجي الذي يبذل على النظام ليقوم النظام من خلال دورة ثيرموديناميكية بامتصاص الحرارة من المستودع البارد وفقد حرارة إلى المستودع الساخن. وبهذا تقوم الثلاجة بتبريد المستودع الحار من خلال امتصاص الحرارة منه وهو الجزء الموجود داخل الثلاجة المنزلية.
ويسمى النظام الذي يقوم بدورة التبريد في الثلاجة باسم refrigerant.



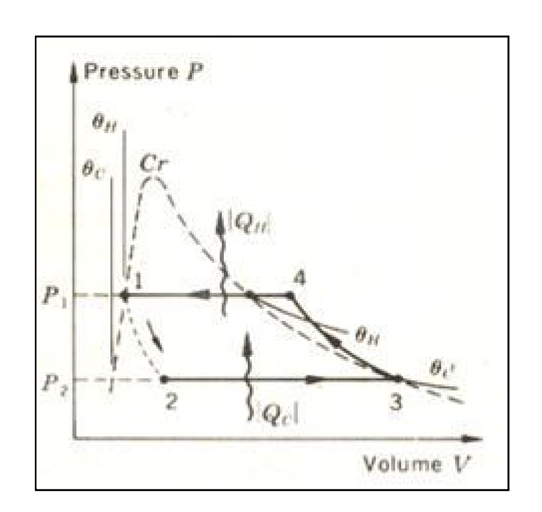
ولتوضيح فكرة عمل الثلاجة سنقوم باستخدام محرك ستيرلنج ولكن من خلال عكس دورة عمله التي سبق وأن شرحت.

الثلاجة المنزلية Home Refrigerator

تعمل الثلاجة المنزلية بالحفاظ على درجة حرارة منخفضة للمواد داخل الثلاجة حيث يكون داخل الثلاجة هو المستودع البارد وطرد الحرارة إلى المستودع الحار وهنا هو خارج الثلاجة وهذا يفسر ارتفاع درجة حرارة الوسط المحيط بالثلاجة من الخارج. وتقوم فكرة عمل الثلاجة المنزلية من خلال دورة الغاز وهو غاز الفريون والذي تم اختياره لمواصفاته المناسبة للتبريد حيث أن غاز الفريون النقطة الحرجة له عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي.



يوضح الشكل المقابل فكرة عمل الثلاجة من خلال دورة ثيرموديناميكية لغاز الفريون ويكون في البداية غاز الفريون في الحالة السائلة ومتواجد في Liquid storage وعند تشغيل الثلاجة فإن الـ Compressor يقوم ببذل شغل على الغاز لدفعه من خلال صمام الـ Throttling الذي يحول السائل إلى رزاز ليساعد على تبخيره عندما يصل إلى الـ Evaporator حيث يكتسب رزاز الفريون حرارة Qc من المستودع البارد (داخل الثلاجة) وتحت تأثير المضخة Compressor ينتقل الغاز إلى المكثف Condenser حيث يتكثف غاز الفريون على سطح المكثف ويطرد حرارة Qh إلى المستودع الحار ويتحول الغاز إلى سائل ويعود السائل إلىLiquid storage لتتكرر الدورة السابقة.



يوضح الشكل غاز الفريون في الثلاجة المنزلية على منحنى الضغط والحجم والتي تتكون من المراحل التالية:

المرحلة من 1 إلى 2 عملية تحويل السائل إلى رزاز throttling process والتي ينخفض فيها الضغط ودرجة الحرارة.

المرحلة من 2 إلى 3 تبخر السائل عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت حيث يمتص الغاز كمية حرارة Qc من المستودع البارد يؤدي إلى تبريد المواد داخل الثلاجة.

المرحلة من 3 إلى 4 ضغط الغاز في عملية اديباتيكية ترتفع درجة حرارة الغاز إلى درجة أعلى من Th.

المرحلة من 4 إلى 1 عند ضغط ثابت تنخفض درجة حرارة الغاز نتيجة تكثفه إلى Th.

معامل الإنجاز للثلاجة Coefficient of Performance

حيث أن دورة الثلاجة هي عكس دورة الماكنة الحرارية فلا يمكن احتساب كفاءة الثلاجة ولذلك سنقوم بتعريف كمية فيزيائية جديدة وهي معامل الإنجاز والذي يعرف على النحو التالي:

$$\omega = \frac{heat\,absorbed\,from\,cold\,reservoir}{work\ done\ on\ refrigerant}$$

$$\omega = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c}$$

Example: If the coefficient of performance of a refrigerator is 5 find the ration of the heat rejected to the work done on the refrigerant.

$$\omega = \frac{Q_c}{W} = 5$$

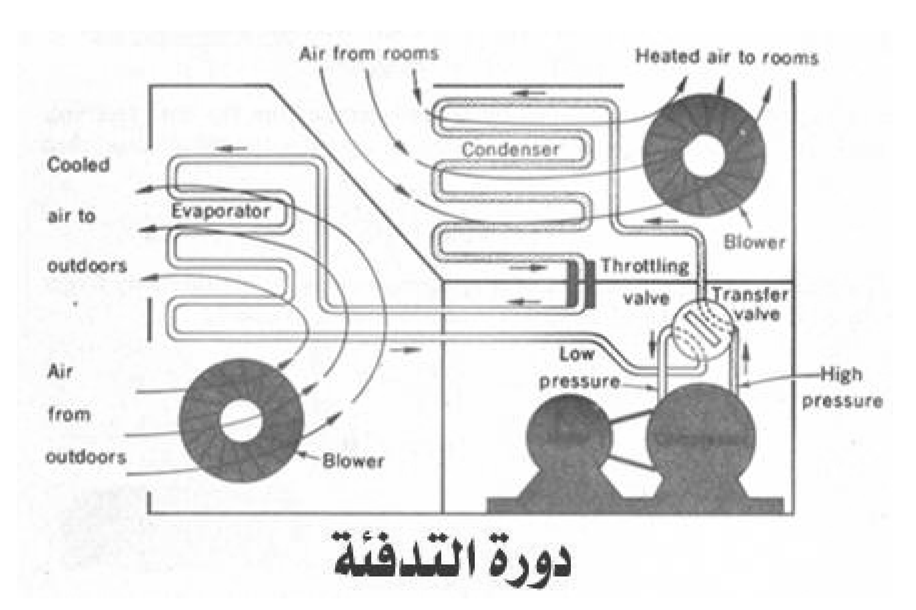
$$Q_c = Q_h - W$$

$$\frac{Q_h - W}{W} = 5$$

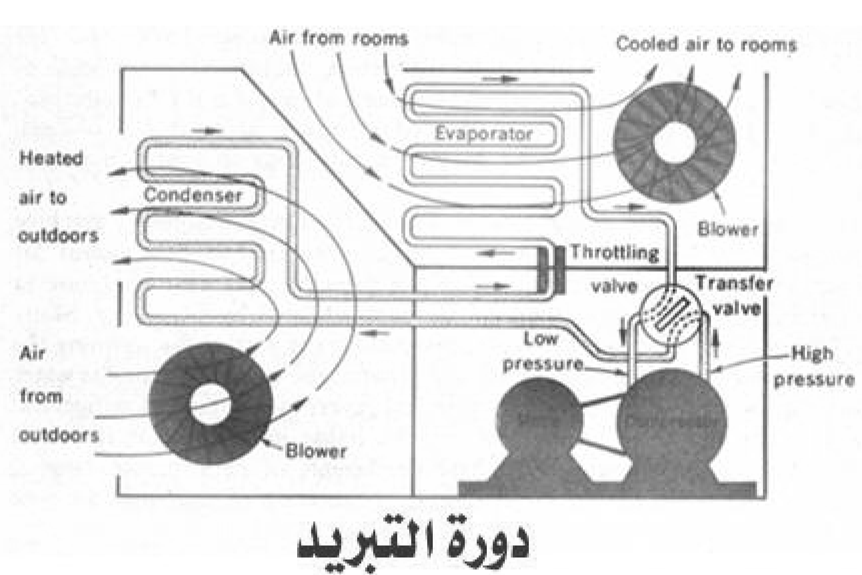
$$\frac{Q_h}{W} = 6$$

$$Q_h = 6W$$

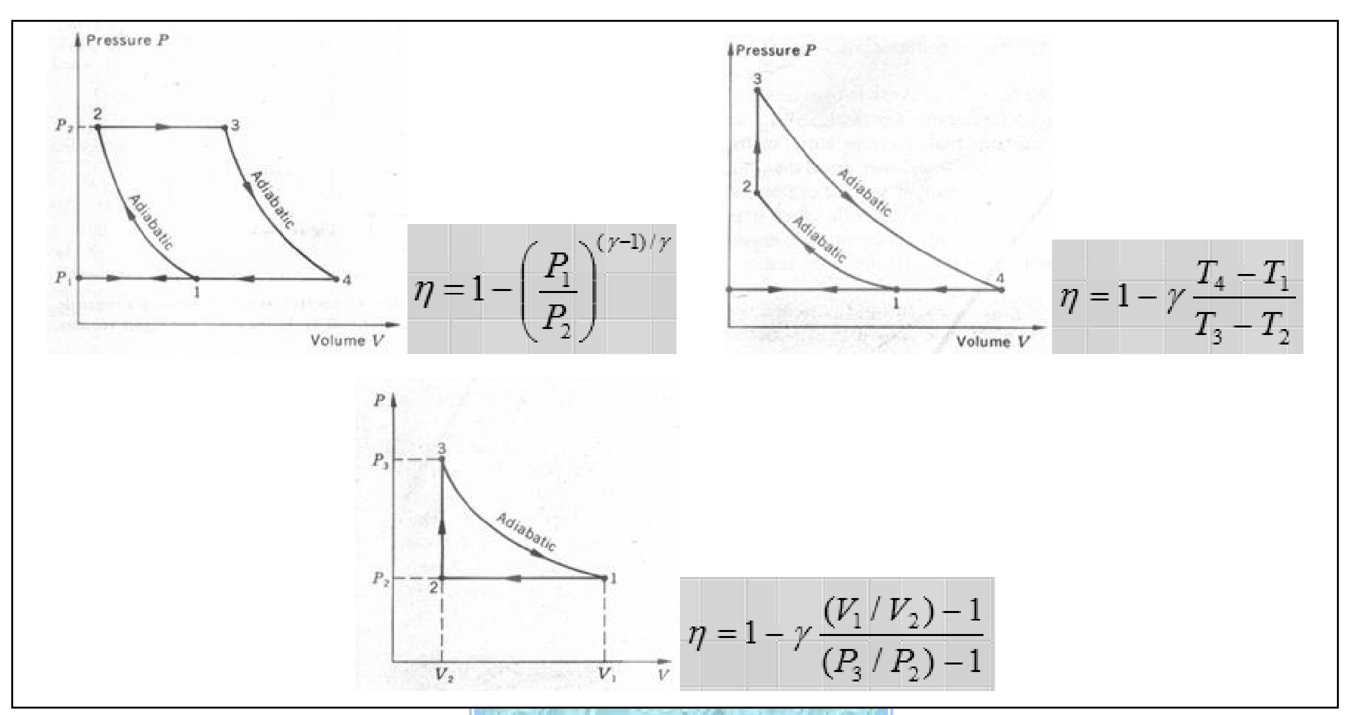
وهذا يعني أن لكل جول شغل ينطلق 6 جول من للحرارة وهذا يعني أن فكرة عمل الثلاجة يمكن استخدامها في التدفئة والتبريد وهي الفكرة التي استخدمت لتصنيع أجهزة التكييف.



دورة التدفئة



دورة التبريد



تمارين تطبيقية

تمرين1:

أحسب أنطالبي التشكل للإيتانول الغازي C_2H_5OH علما أن طاقة الروابط:

$E_{C-C} = -347.3\ KJ.mol^{-1}$.
$E_{C-H} = -415.9\ KJ.mol^{-1}$.
$E_{O-H} = -461.9\ KJ.mol^{-1}$.
$E_{C-O} = -344.0\ KJ.mol^{-1}$.

وكذلك طاقة التفكك بالنسبة لـ :

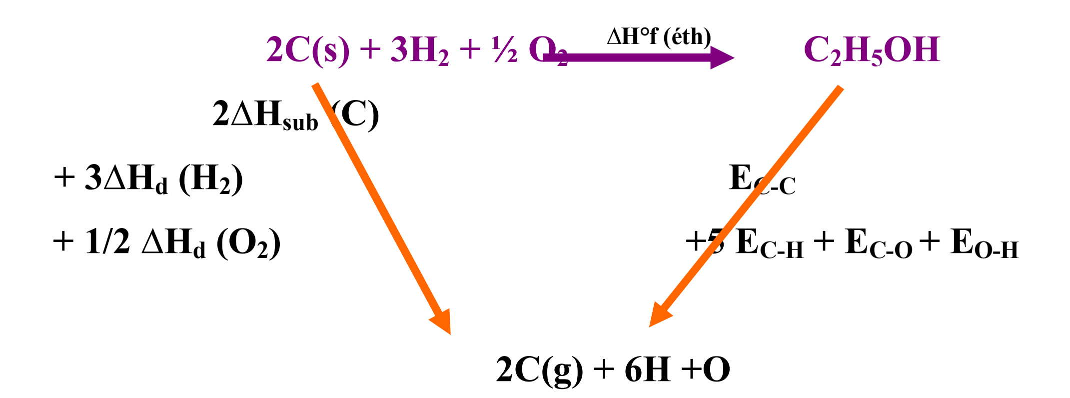
$\Delta H_{H2} = 432.2\ KJ.mol^{-1}$.
$\Delta H_{O2} = 494.1\ KJ.mol^{-1}$.

و أنطالبي Sublimation للكربون:

$\Delta H_{sub} = 712.2\ KJ/mol$.

- قارن بين النتيجة المتحصل عليها مع القيمة التجريبية $-238.05\ KJ.mol^{-1}$

الإجابة:



$$\Delta H°_f\ (ethanol) = 2\Delta H_{sub}(C) + 3\Delta H_d(H_2) + 1/2\ \Delta H_d(O_2) + E_{C-C} + 5E_{C-H} + E_{C-O} + E_{O-H}$$

$$\Delta H°_f\ (éthanol) = -259.3\ KJ.mol^{-1}$$

- إن الاختلاف الملاحظ بين القيمة التطبيقية والقيمة المتحصل عليها انطلاقا من طاقة الروابط ناتج من أننا لا نأخذ بعين الاعتبار المحيط المجاور للرابطة.

« Degré de substitution des atomes de carbone, encombrement stérique, isomérie »

تمرين2:

احسب الأنطالبي العياري لتشكل الإيتان عند درجة حرارة 200°م وفق التفاعل الآتي:

$$2C_{(s)} + 3H_{2\ (g)} \longrightarrow C_2H_{6\ (g)}$$

علما أن:

$\Delta H°_{298} = -84.6\ KJ/mol$.
$Cp(H_2) = 28.8\ JK^{-1}mol^{-1}$.
$Cp(C_{solide}) = 11.3\ JK^{-1}mol^{-1}$.

$$Cp(C_2H_6) = 64.4\ JK^{-1}mol^{-1}.$$

الإجابة:

$$\Delta H°_{473} = \Delta H°_{298} - \int_{298}^{473} (64.4\ dT + 2*11.3\ dT - 3*28.8\ dT).$$

$$= - 84.6 * 10^3 - 44.6\ (473 - 298) = -92.4\ KJ.mol^{-1}.$$

$$\Delta H^{\circ}_{473} = -92.4\ \ KJ/mol$$

تمرين3:

مسعر حراري عازل للحرارة « adiabatique » سعته الحرارية $C=732\ J.K^{-1}$ يحتوي على **2 كغ** ماء درجة **20C°**. نضيف له **3 كغ** ماء عند درجة **10°م**.

أ- ماذا تعني كلمة أديبتيك **Adiabatique** ؟

ب- أحسب درجة حرارة المزيج عند التوازن، نعتبر أن السعة الحرارية للماء عند ضغط ثابت وفي هذا المجال من الحرارة $C_p = 4.184\ JK^{-1}g^{-1}$ ؟

الإجابة:

إن كمية الحرارة المحررة من التفاعل تنتقل إلى الجملة "ماء + مسعر" ومنه فإن الارتفاع في درجة الحرارة يمكن حسابها كما يلي:

- في حالة تفاعل عند حجم ثابت:

$$V = cte \Rightarrow \Delta U = Q + W \Rightarrow \Delta U = Q - \int Pdv = Qv$$

$$\Delta U = Q_v$$

- في حالة تفاعل عند ضغط ثابت:

$$P = cte \Rightarrow dH = dU + dPV$$

$$= dQ - PdV + PdV + VdP \quad (VdP \rightarrow 0)$$

$$\Delta H = Q_p$$

$$Qp = \int m\ Cp\ dT$$

$$Q_1 = (m_{eau} \times Cp_{eau} + C_{calorimètre})\ (T_f - T_i)$$

إذا كان النظام عازل للحرارة:

Si le système est adiabatique $\Rightarrow \Sigma Q = 0$

$$(2000 \times 4.184 + 732)\ (T_f - 20) + (3000 \times 4.184)\ (T_f - 10) = 0$$

$$T_f = 13.86\ °C$$

تمرين4:

من خلال قيم جدول الثوابت و المعطيات التالية:

- أنطالبي الإحتراق Exothermique للمركبات الغازية التالية:

- Chaleur de combustion exothermique : - **C_2H_4 : 331.6 kcal/mole.**

- $C_2H_4Cl_2$: 367.1 kcal/mole.

- أنطالبي التشكل: **Enthalpie de formation**

$\Delta H_{f\ CO2} = -94$ Kcal/mol.

$\Delta H_{f\ H2O} = -68.4$ Kcal/mol.

1- أكتب معادلة الاحتراق لـ C_2H_4 و $C_2H_4Cl_2$.

2- استنتج أنطالبي التشكل لهدين المركبين.

3- أحسب الحرارة المحررة خلال التفاعل التالي:

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$$

تعطي أنطالبي الروابط لتالية:

lieu	C (solide)	C-C (hydrocarbures)	C-H
H : Kcal/mol	171.7	83	98.2

الإجابة:

- معادلة الإحتراق C_2H_4 مع إستنتاج أنطالبي الروابط للرابطة **H-H**:

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H_1 = -331.6 \text{ Kcal.}$$

$$C_2H_4Cl_2 + 3O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2H_2O + Cl_2 \qquad \Delta H_2 = -367.1 \text{ Kcal.}$$

بتطبيق قانون Hess :

$$\Delta H_1 = 2\,\Delta H^f_{CO2} + 2\,\Delta H^f_{H2O} - \Delta H^f_{C2H4} - 3\,\Delta H^f_{O2}$$

$$\Delta H_2 = 2\,\Delta H^f_{CO2} + 2\,\Delta H^f_{H2O} + \Delta H^f_{Cl2} - \Delta H^f_{C2H4Cl2} - 3\,\Delta H^f_{O2}$$

بالتعرف فإن: $\Delta H^f_{O2} = \Delta H^f_{Cl2} = 0$

ومنه:

$$\Delta H^f_{C2H4} = 2\,(-94) + 2(-68.4) - (-331.6) = 6.8 \text{ Kcal.}$$

$$\Delta H^f_{C2H4Cl2} = 2\,(-94) + 2(-68.4) - (-367.1) = 42.3 \text{ Kcal.}$$

وبتطبيق قانون Hess على هذه المعادلة أيضا نجد:

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 \qquad \Delta H = 42.3 - 6.8 = 35.5 \text{ Kcal}$$

$$2C(s) + 2H_2 \longrightarrow C_2H_4 \qquad \Delta H^f_{C2H4}$$

$$\Delta H^f_{C2H4} = 2\,H^{at}(C_{solide}) + 2\,H^{at}\,(H\text{-}H) + H^{for}\,(c\text{-}c) + 4H^{for}\,(C\text{-}H)$$

$$6.8 = 2(+171.7) + 2H^{at}\,(H\text{-}H) + (-83) + 4(-98.2)$$

$$H^{at}\,(H\text{-}H) = 69.6 \text{ Kcal}$$

تمرين5:

أحسب الفرق بين أنطالبي التفاعل بين درجتي حرارة 273K و 823K عند ضغط ثابت بالنسبة للتفاعل التالي:

$$1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$$

$Cp\ (H_2) = 27.25 + 3.2 \times 10^{-3}\quad TJ.K^{-1}.mol^{-1}.$

$Cp\ (N_2) = 27.84 + 4.2 \times 10^{-3}\quad TJ.K^{-1}.\ mol^{-1}.$

$Cp\ (NH_3) = 29.72 + 2.5 \times 10^{-2}\quad TJ.K^{-1}.\ mol^{-1}.$

الإجابة:

$$\Delta H°_{823} - \Delta H°_{273} = \int_{273}^{823} \Delta Cp\ dT.$$

$\Delta Cp = \Sigma\ Cp\ (produits) - \Sigma\ Cp\ (reactifs)$

$\Delta Cp = 29.72 + 2.5\times10^{-2}\ T - [3/2(\ 27.25 + 3.2\times10^{-3}\ T\ ) + 1/2(\ 27.84 + 4.2\times10^{-3}\ T\ )]$

$\Delta Cp = -25.075 + 1.81 \times 10^{-2}\ T$

$$\Delta H°_{823} - \Delta H°_{273} = \int_{273}^{823} -25.07dT + 1.81 \times 10^{-2}\ T.dT.$$

$\Delta H°_{823} - \Delta H°_{273} = -25.07\ (823 – 273) + 1.81\times 10 – 2/2(823^2 - 273^2)$

$\Delta H°_{823} - \Delta H°_{273} = -8.3\ KJ\ mol^{-1}.$

$$\Delta H°_{823} - \Delta H°_{273} = - 8.3\ KJ\ mol^{-1}.$$

تمرين6:

نمزج داخل مسعر حراري ذو سعة حرارية تساوي $200.64\ J.K^{-1}$، 100مل من محلول حمض الكبريتات H_2SO_4 و 200مل من الصودا حيث درجة الحرارة تساوي 22.50°C وهي نفس درجة حرارة المسعر، وبعد ذلك ترتفع درجة حرارة الخليط لتصبح 30.14°C علما أن السعة الحرارية للمحلول هي $4.0755\ J.g^{-1}.k^{-1}$ وكتلته الحجمية $1.036g.cm^{-3}$

1- أحسب أنطالبي التعديل بالـ $KJ.mol^{-1}$ لواحد مول من H_2SO_4.

2- في نفس الظروف إستنتج أنطالبي التعديل لواحد مول من HCl.

الإجابة:

1- حساب انطالبي التعديل

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

$200.64\ (30.14 – 22.50) + m_{sol} \times C_{sol}\ (30.14 – 22.50) + Qp = 0$

$m_{sol} = \rho.V = (200 +100)\times1.036 = 310.8\ g$

ومنه $Qp = -11.21\ kJ$ لتعديل 0.1 مول من H_2SO_4

إذن من أجل 1 مول $\Delta H°_{H2SO4} = -112.1\ KJ.mol^{-1}$

2- استنتاج انطالبي لـ HCl (حمض أحادي إذن):

$\Delta H°_{HCl} = \Delta H°\ H_2SO/2\ KJ.mol^{-1}$

$\Delta H°_{HCl} = -56\ KJ.mol^{-1}$

تمرين7:

يعرف الأنطالبي لنظام ما بـ: **H=U+PV** حيث **H** هي الطاقة الكامنة.

أ- برهن على أن الأنطالبي هو أيضا عبارة عن طاقة.

ب- إشتق عبارة الأنطالبي.

جـ- عبر عن هذه المشتقة **dH** علما أن: **dU=dQ-PdV.**

د- أعط عبارة **dH** عند ضغط ثابت ثم ماذا تستنتج ؟

هـ- أعط عبارة **dU** عند حجم ثابت ثم ماذا تستنتج ؟

تمرين8:

داخل آلة عازلة للحرارة يدخل **10 م^3** **($10m^3$)** من الهواء عند ضغط 5 بار.

هذا الهواء يحدث عمل يساوي **6.47MJ** ويخرج عند ضغط 1 بار و حجم **$31.5m^3$.**

بإهمال التغير في الطاقة الحركية والطاقة الكامنة للهواء داخل الآلة.

- أحسب التغير في الطاقة الداخلية والأنطالبي للهواء.

الإجابة:

U= -4.62 MJ . H= -6.4 MJ

تمرين9:

أحسب أنطالبي التشكل لغاز أحادي أكسيد الآزوت NO(g) من خلال المعادلة التالية:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

تعطي التفاعلات التالية:

$NO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$ $\quad \Delta H= -56.6$ KJ/mol. de NO_2

$N_2(g) + 2O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$ $\quad \Delta H= 33.8$ KJ/mol. de NO_2

الاجابة:

$\Delta H= 147$ KJ/mol.

تمرين10:

من خلال المعادلات التفاعل التالية:

$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l)$ ΔH= -80 KJ/mol.

$S(s) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$ ΔH= -395 KJ/mol.

$H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ ΔH= -286 KJ/mol.

أحسب أنطالبي التشكل لحمض الكبريتات إنطلاقا من العناصر التي تشكله:

$S(s) + H_2(g) + 5/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2SO_4(l)$

الإجابة:

ΔH_f= - 761 KJ/mol.

تمرين11:

انطلاقا من المعادلات الآتية:

$H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$ ΔH= -242 KJ/mol.

$H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ ΔH= -286 KJ/mol.

$S(s) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$ ΔH= -396 KJ/mol.

$S(s) + H_2(g) + 2O_2(g) \longrightarrow H_2SO_4(l)$ ΔH= - 811 KJ/mol.

- أحسب أنطالبي لثلاثي أكسيد الكبريت الغازي مع الماء:

$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l)$

الإجابة:

ΔH= -129 KJ/mol.

تمرين12:

بين يديك النتائج التجريبية المتحصل عليها من تفاعل إحتراق 6غ الكربون داخل مسعر:

- كتلة الماء الموجودة داخل المسعر هي 500غ.
- التغير في درجة الحرارة خلال التجربة يساوي 15°C.
- الحرارة النوعية (Chaleur Spécifique) للماء 4.2 J/g. °C
- أحسب كمية الحرارة المحررة من هذا التفاعل.

الاجابة:

Q = 31500 J

تمرين13:

ما هي كمية الحرارة اللازمة لتفكيك 22 غ من ثاني أكسيد الكربون علما أن:

$CO_2(g) \longrightarrow C(s) + O_2(g)$ ΔH= 394 KJ.

الاجابة:

$$Q = 197\ KJ$$

تمرين14:

أوجد كمية الحرارة الناتجة عن إحتراق **4غ** من الميثان **CH_4** إنطلاقا من المعطيات التالية:

- معادلة التفاعل التالي:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

- حجم الماء هو 1ل.
- درجة الحرارة الابتدائية للماء 20°C
- درجة الحرارة النهائية للماء 32°C
- السعة الحرارية للماء هي: 4.18 J/g.°C

الاجابة:

$$Q = 50.16\ KJ$$

تمرين15:

نقوم بإذابة كتلة 2غ من NaOH في 100غ من الماء داخل مسعر حراري، نسجل التغير في درجة المحلول بمقدار5°C.

- ما هي كمية الحرارة المحررة خلال عملية إنحلال الـ **NaOH** في الماء؟

علما أن الحرارة الكتلية للماء هي: **4.19 J/g.°C (Chaleur Massique)**

الاجابة:

$$Q = 2095\ J$$